

EP 00/9000

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 21 DEC 2000

WIPO PCT

199 44 258.4  
22/3

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

199 44 258.4

**Anmeldetag:**

15. September 1999

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**

Ungesättigte Oximether und ihre Verwendung zur  
Bekämpfung von Schadpilzen und tierischen Schäd-  
lingen

**IPC:**

C 07 D, C 07 C, A 01 N

**Bemerkung:**

Die nachgereichte Seite 36 mit der vollständigen Be-  
schreibung ist am 21. Oktober 2000 eingegangen

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 07. November 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Seiler*

Seiler

Ungesättigte Oximether und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen und tierischen Schädlingen

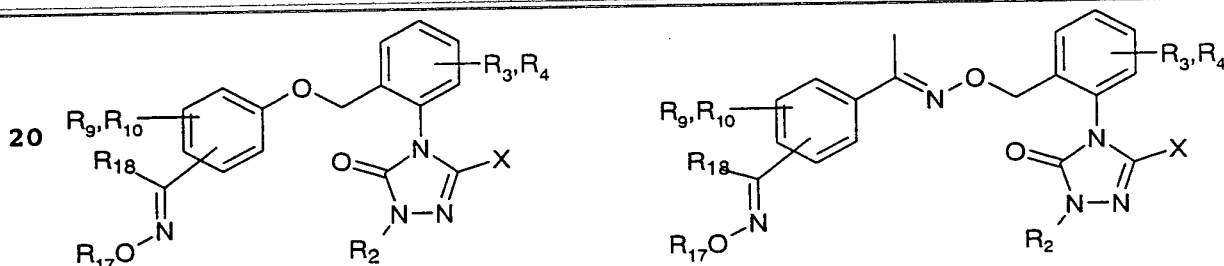
## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ungesättigte Oximether, Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen und tierischen Schädlingen.

10

Fungizid wirkende Oximether-Verbindungen sind bereits bekannt. Beispielsweise in WO 95/14009, WO 96/17851, WO 96/36229, WO 96/36615, WO 96/36616, WO 96/36633, WO 97/0612, WO 98/05652 und WO 98/23155 sind Strobilurine mit Triazolon-Pharmakophoren der

15 Formel beschrieben:



25

worin  $R_{17}$  und  $R_{18}$  für H,  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl oder Phenyl stehen.

30

Verbindungen mit ungesättigten Oximether-Seitenketten sind bereits aus EP 386561A, EP 579124A, EP 585751A, EP 585751A, EP 672347A, EP 673923A, WO 97/30032 und WO 97/33874 bekannt.

35

Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird mit Verbindungen, welche einen Triazolon-Pharmakophor und eine ungesättigte Oximether-Seitenkette aufweisen.

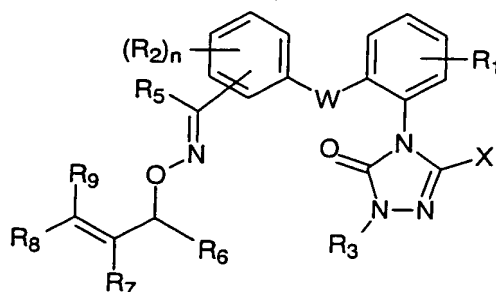
40

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ungesättigte Oximether-Verbindungen der Formel 1

45 NAE 1073/99 fc/259 15.09.1999

2

5



10 in der die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

W  $\text{-OCH}_2\text{-}$ ,  $\text{-C(R}_{10}\text{)=N-O-CH}_2\text{-}$  (das  $\text{CH}_2\text{-}$ Ende ist dabei jeweils an die Phenylgruppe gebunden, welche den Triazolone-Rest trägt);

15

X Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ ;

R<sub>1</sub> H,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ , Halogen, Nitro, CN, Halogen- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ ;

20

R<sub>2</sub> H,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ , Halogen, Nitro, CN, Halogen- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ ;

n 1 oder 2;

25

R<sub>3</sub> H,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ;

R<sub>5</sub> H,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkenyl}$ ;

30 R<sub>6</sub> H,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkenyl}$ , Aryl;

R<sub>7</sub> H, Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Halogenalkyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Halogenalkenyl}$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Halogencycloalkyl}$ , gegebenenfalls substituiertes Aryl;

35

R<sub>8</sub> H, Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Halogenalkyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Halogenalkenyl}$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Halogencycloalkyl}$ , gegebenenfalls substituiertes Aryl, oder

40

R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> bilden, zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ungesättigten Heterocyclus mit 5- oder 6-Ringatomen, der ein oder zwei Heteroatome aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter einem Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatom und der gegebenenfalls mit einem oder zwei Resten substituiert sein kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind un-

45

3

ter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Nitro, CN, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Aryl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Halogen-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, Halogen-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl;

5

R<sub>9</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogen-cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl;

10 R<sub>10</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.

Die vorstehend aufgeführten Bedeutungen stellen Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar. Sämtliche Kohlenstoffketten können geradkettig oder verzweigt sein. Halogenierte Substituenten tragen vorzugsweise 1 bis 5 gleiche oder verschiedene Halogenatome.

Im Einzelnen bedeuten beispielsweise:

- 20 - Halogen: Fluor, Chlor, Brom, Jod, vorzugsweise Fluor oder Chlor;
- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl: Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, vorzugsweise Methyl;
- 25 - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie vorstehend genannt, sowie n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl,
- 30 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl oder 1,1-Dimethylethyl;
- 35 - C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl: Ethenyl, Prop-1-en-1-yl, Prop-2-en-1-yl, 1-Methylethenyl, n-Buten-1-yl, n-Buten-2-yl, n-Buten-3-yl, 1-Methylprop-1-en-1-yl, 2-Methylprop-1-en-1-yl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, n-Penten-1-yl, n-Penten-2-yl, n-Penten-3-yl, n-Penten-4-yl, 1-Methylbut-1-en-1-yl, 2-Methylbut-1-en-1-yl, 3-Methylbut-1-en-1-yl,
- 40 1-Methylbut-2-en-1-yl, 2-Methylbut-2-en-1-yl, 3-Methylbut-2-en-1-yl, 1-Methylbut-3-en-1-yl, 2-Methylbut-3-en-1-yl, 3-Methylbut-3-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-prop-2-en-1-yl, 1,2-Di-
- 45

- 5 methyl-prop-1-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-prop-1-en-2-yl, 1-Ethylprop-2-en-1-yl, n-Hex-1-en-1-yl, n-Hex-2-en-1-yl, n-Hex-3-en-1-yl, n-Hex-4-en-1-yl, n-Hex-5-en-1-yl, 1-Methylpent-1-en-1-yl, 2-Methylpent-1-en-1-yl, 3-Methylpent-1-en-1-yl, 4-Methylpent-1-en-1-yl, 1-Methylpent-2-en-1-yl, 2-Methylpent-2-en-1-yl, 3-Methylpent-2-en-1-yl, 4-Methylpent-2-en-1-yl, 1-Methylpent-3-en-1-yl, 2-Methylpent-3-en-1-yl, 3-Methylpent-3-en-1-yl, 4-Methylpent-3-en-1-yl, 1-Methylpent-4-en-1-yl, 2-Methylpent-4-en-1-yl, 3-Methylpent-4-en-1-yl, 4-Methylpent-4-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 2,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 3,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1-Ethylbut-1-en-1-yl, 1-Ethylbut-2-en-1-yl, 1-Ethylbut-3-en-1-yl, 2-Ethylbut-1-en-1-yl, 2-Ethylbut-2-en-1-yl, 2-Ethylbut-3-en-1-yl, 1,1,2-Trimethylprop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-1-methyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-2-methyl-prop-1-en-1-yl, 1-Ethyl-2-methyl-prop-2-en-1-yl, vorzugsweise Ethenyl oder Prop-2-en-1-yl;
- 25 - C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkynyl: Ethinyl, Prop-1-in-1-yl, Prop-2-in-3-yl, n-But-1-in-1-yl, n-But-1-in-4-yl, n-But-2-in-1-yl, vorzugsweise Prop-2-in-1-yl;
- 30 - C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl: z. B. Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, vorzugsweise Difluormethyl oder Trifluormethyl;
- 35 - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl: C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie vorstehend genannt, das partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiert ist, also z. B. die vorstehend genannten
- 40 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkylreste, sowie 3-Chlorpropyl oder Heptafluorpropyl, vorzugsweise Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder Heptafluorpropyl;

5

- C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl: C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie vorstehend genannt, das partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiert ist, also z. B. 2-Chlorallyl, 3-Chlorallyl oder 3,3-Dichlorallyl;
- 5
- C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkinyl: C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl wie vorstehend genannt, das partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiert ist, z. B. Chlorethynyl, 3-Chlorpropinyl;
- 10
- C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl: Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl;
- Halogen-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkyl: C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> wie vorstehend genannt, das partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiert ist, also z. B. 2-, 3- oder 4-Chlorcyclopentyl, 2-, 3- oder 4-Chlorcyclohexyl, 2,3,4-Trichlorcyclopentyl oder 2,3,4,5,6,-Pentachlorcyclohexyl;
- 15
- Aryl steht vorzugsweise für Phenyl und Naphthyl, insbesondere für Phenyl;
- 20

Der ungesättigte Heterocyclus mit 5- oder 6-Ringatomen kann aromatisch oder nicht-aromatisch sein. Bei einem aromatischen Heterocyclus handelt es sich insbesondere um 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,3,4-Triazol-2-yl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, insbesondere Furanyl, Thienyl, Oxazolyl und Thiazolyl.

25

30

35

Wenn der Arylrest substituiert ist, weist er vorzugsweise einen oder zwei Substituenten auf, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Nitro, OH und CN. Bevorzugt ist Halogen und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.

40

Vorzugsweise haben die Substituenten in der Formel 1 folgende Bedeutung:

45

X C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

6

- R<sub>1</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- 5 R<sub>2</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- 10 R<sub>5</sub> H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- R<sub>6</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- 15 R<sub>7</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl oder Phenyl, insbesondere H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und besonders bevorzugt H oder Halogen;
- 20 R<sub>8</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder Phenyl, insbesondere H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; oder
- 25 R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> stehen zusammen, mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für Thienyl, Furyl, Oxazolyl oder Thiazolyl, wobei diese Gruppen gegebenenfalls substituiert sind durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen oder Phenyl, das gegebenenfalls durch ein oder zwei Halogen substituiert sein kann und insbesondere für Thienyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein oder zwei Halogen oder Phenyl substituiert sein können und der Phenyl-Substituent seinerseits durch ein oder zwei Halogen substituiert sein kann;
- 30 R<sub>9</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl oder Phenyl, insbesondere H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und besonders bevorzugt H oder Halogen;
- 35 R<sub>10</sub> H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.
- 40

Die Oxim-Seitenkette kann in o-, m- oder p-Position zu W an den Phenylring gebunden sein. Bevorzugt ist die p-Position.

Der Rest R<sub>1</sub> steht vorzugsweise in 6-Position.

45

Wenn die Oxim-Seitenkette in p-Position zu W gebunden ist, steht der Rest R<sub>2</sub> vorzugsweise in 2- und/oder 5-Position.

Bevorzugte Ausführungsformen sind die Verbindungen der Formel 1, 5 worin die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

A)

- W            -OCH<sub>2</sub>-, -C(R<sub>10</sub>)=N-O-CH<sub>2</sub>;
- 10 X            Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;
- R<sub>1</sub>            H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- 15 R<sub>2</sub>            H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- 
- R<sub>3</sub>            H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- n            1 oder 2;
- 20 R<sub>5</sub>            H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- R<sub>6</sub>            H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- 25 R<sub>7</sub>            H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl, Phenyl;
- R<sub>8</sub>            H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, Phenyl;
- 30            oder
- R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, bilden einen ungesättigten Heterocyclus mit 5- oder 6-Ringatomen, der ein oder zwei Heteroatome aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter einem Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatom und der gegebenenfalls mit einem oder zwei Resten substituiert sein kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und Phenyl, das gegebenenfalls durch ein oder zwei Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist;
- 35
- 40
- R<sub>9</sub>            H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl, Phenyl;
- 45
- R<sub>10</sub>            H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.



B)

W  $\text{-OCH}_2\text{-}$ ,  $\text{-C(R}_{10}\text{)=N-O-CH}_2\text{;}$ 5 X Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy;}$  $\text{R}_1$  H,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl;}$  $\text{R}_2$  H,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl;}$ 

10

n 1 oder 2;

 $\text{R}_3$   $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl;}$ 15  $\text{R}_5$  H,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl;}$  $\text{R}_6$  H,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl;}$  $\text{R}_7$  H, Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl;}$ 

20

 $\text{R}_8$  H, Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl;}$  oder

$\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  bilden zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, Thienyl, Furanyl, Oxazolyl, Thiazolyl, wobei diese Gruppen ein oder zwei Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ , Halogen und Phenyl, das gegebenenfalls durch ein oder zwei Halogen substituiert ist;

30  $\text{R}_9$  H, Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl;}$  $\text{R}_{10}$  H,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl;}$ 

C)

35

W  $\text{-OCH}_2\text{-}$ ,  $\text{-C(R}_{10}\text{)=N-O-CH}_2\text{;}$ X  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy;}$ 40  $\text{R}_1$  H; $\text{R}_2$  H,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl;}$ 

n 1 oder 2;

45

 $\text{R}_3$   $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl;}$

- R<sub>5</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;  
R<sub>6</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;  
5 R<sub>7</sub> H, Halogen;  
R<sub>8</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen; oder

10 R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> bilden zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind Thiophenyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein oder zwei Halogen oder Phenyl substituiert sind und das Phenyl gegebenenfalls durch ein oder zwei Halogen substituiert ist;

15 R<sub>9</sub> H, Halogen;

R<sub>10</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.

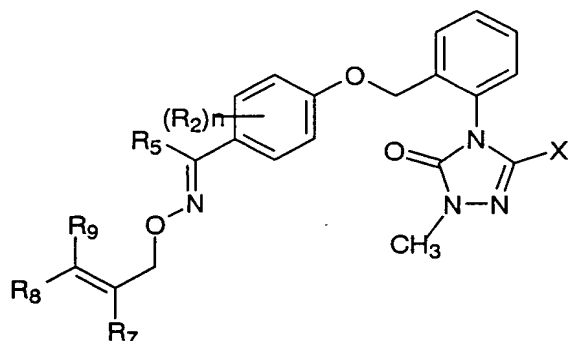
Weitere Ausführungsformen sind

20

D) Verbindungen der Formel 1a:

25

30



1a

worin die Substituenten die folgende Bedeutungen besitzen:

35 X Chlor, Methoxy;

R<sub>2</sub> Chlor, Methyl;

n 1 oder 2, wobei R<sub>2</sub> in 2-Position zum Sauerstoff-Substituenten steht, wenn n = 1 und in 2,5-Position, wenn  
40 n = 2;

R<sub>5</sub> H, Methyl, Ethyl;

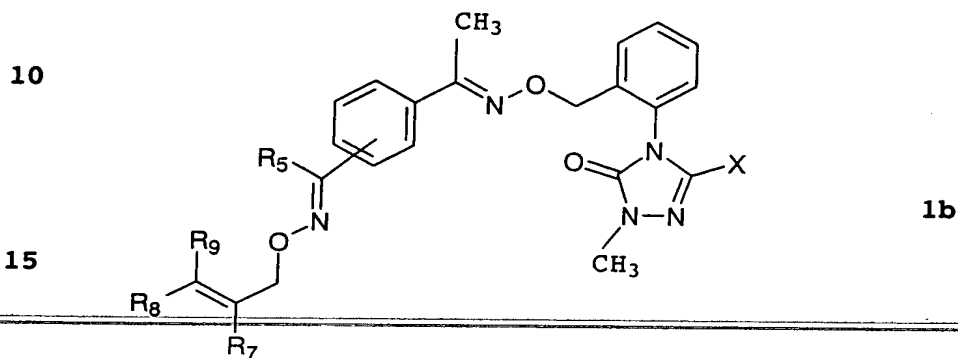
45 R<sub>7</sub> H, Methyl, Chlor;

10

R<sub>8</sub> H, Methyl, Ethyl, Chlor, Phenyl, Ethenyl, Prop-1-en-1-yl;

R<sub>9</sub> H, Methyl, Chlor.

5 E) Verbindungen der Formel 1b:



20 worin die Substituenten die folgenden Bedeutungen besitzen:

X Chlor, Methoxy;

R<sub>5</sub> H, Methyl, Ethyl;

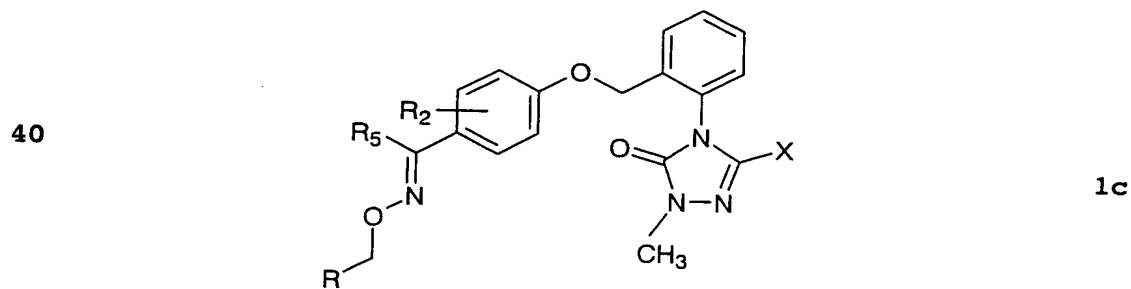
25 R<sub>7</sub> H, Methyl, Chlor;

R<sub>8</sub> H, Methyl, Ethyl, Chlor, Phenyl, Ethenyl, Prop-1-en-1-yl;

30 R<sub>9</sub> H, Methyl, Chlor;

Die Oxim-Seitenkette ist dabei vorzugsweise in p-Position gebunden.

35 F) Verbindungen der Formel 1c:



45

worin R bedeutet:

Thiophen-2-yl, Thiophen-3-yl, Furan-2-yl, Furan-3-yl, 5-Chlor-thiophen-2-yl, 5-Brom-thiophen-2-yl, 5-Chlor-furan-2-yl, 5-Brom-5 furan-2-yl, 5-Methyl-thiophen-2-yl, 5-Phenyl-thiophen-2-yl, 5-Methyl-furan-2-yl, 5-Phenyl-furan-2-yl, Oxazol-4-yl, Oxazol-5-yl, 2-(p-Chlorphenyl)oxazol-4-yl, 2-(p-Brom-phenyl)oxazol-4-yl, Thiazol-4-yl, Thiazol-5-yl.

10 Die Reste X, R<sub>2</sub> und R<sub>5</sub> haben dabei die oben angegebenen Bedeutungen oder vorzugsweise folgende Bedeutungen:

X Chlor, Methoxy;

15 R<sub>2</sub> 2-Methyl, 2-Chlor, 2,5-Dimethyl;

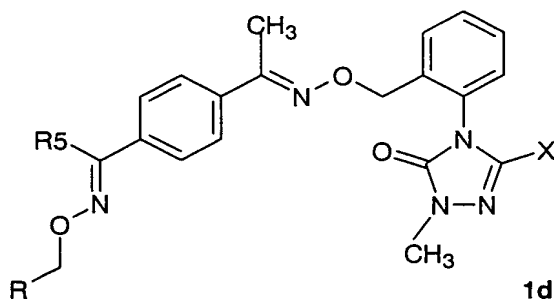
R<sub>5</sub> H, Methyl, Ethyl.

G) Verbindungen der Formel 1d, 1e und 1f:

20

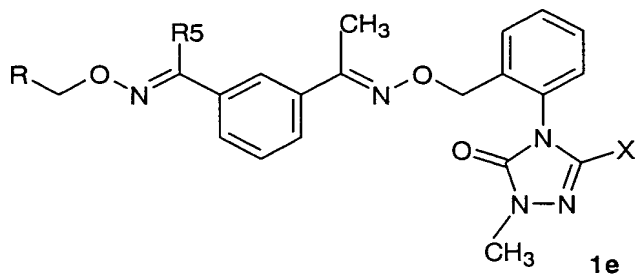
25

30



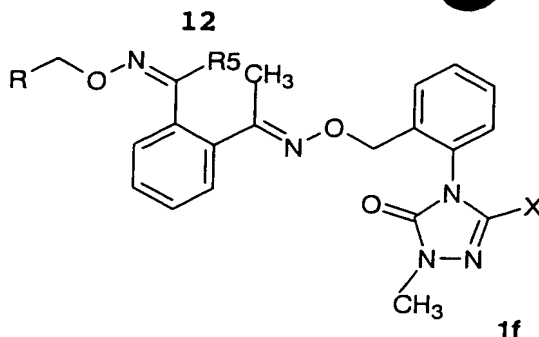
35

40



45

5



10 worin R bedeutet:

Thiophen-2-yl, Thiophen-3-yl, Furan-2-yl, Furan-3-yl, 5-Chlor-thiophen-2-yl, 5-Brom-thiophen-2-yl, 5-Chlor-furan-2-yl, 5-Brom-furan-2-yl, 5-Methyl-thiophen-2-yl, 5-Phenyl-thiophen-2-yl, 5-Methyl-furan-2-yl, 5-Phenyl-furan-2-yl, Oxazol-4-yl, Oxazol-5-yl, 2-(p-Chlorphenyl)oxazol-4-yl, 2-(p-Brom-phenyl)oxazol-4-yl, Thiazol-4-yl, Thiazol-5-yl.

Die Reste X und R<sub>5</sub> haben die oben angegebenen Bedeutungen oder  
20 vorzugsweise folgende Bedeutungen:

X Chlor, Methoxy;

R<sub>5</sub> H, Methyl, Ethyl.

25

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die im Folgenden zusammengestellten Verbindungen der Formeln 1c bis 1f bevorzugt. Die dabei für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in  
30 der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar:

a) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der R<sub>2</sub> für 2-Methyl (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Chlor und R<sub>5</sub> für Wasserstoff stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.  
35

b) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der R<sub>2</sub> für 2-Methyl (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Methoxy und R<sub>5</sub> für Wasserstoff stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.  
40

c) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der R<sub>2</sub> für 2-Chlor (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Chlor und R<sub>5</sub> für Wasserstoff stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.  
45

## 13

- d) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2-Chlor (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Methoxy und  $R_5$  für Wasserstoff stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

5

- e) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2,5-Dimethyl (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Chlor und  $R_5$  für Wasserstoff stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

10

- f) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2,5-Dimethyl (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Methoxy und  $R_5$  für Wasserstoff stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

15

- ~~g) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2-Methyl (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Chlor und  $R_5$  für Methyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.~~

20

- h) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2-Methyl (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Methoxy und  $R_5$  für Methyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

25

- i) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2-Chlor (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Chlor und  $R_5$  für Methyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

30

- j) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2-Chlor (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Methoxy und  $R_5$  für Methyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

35

- k) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2,5-Dimethyl (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Chlor und  $R_5$  für Methyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

40

- l) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2,5-Dimethyl (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Methoxy und  $R_5$  für Methyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

45

## 14

- m) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2-Methyl (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Chlor und  $R_5$  für Ethyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

5

- n) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2-Methyl (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Methoxy und  $R_5$  für Ethyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

10

- o) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2-Chlor (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Chlor und  $R_5$  für Ethyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

- 15 p) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2-Chlor (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Methoxy und  $R_5$  für Ethyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

- 20 q) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2,5-Dimethyl (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Chlor und  $R_5$  für Ethyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

- 25 r) Verbindungen der allgemeinen Formel 1c, in der  $R_2$  für 2,5-Dimethyl (bezogen auf den Sauerstoffsubstituenten), X für Methoxy und  $R_5$  für Ethyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

- 30 s) Verbindungen der allgemeinen Formel 1d, in der X für Chlor und  $R_5$  für Wasserstoff stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

- 35 t) Verbindungen der allgemeinen Formel 1d, in der X für Methoxy und  $R_5$  für Wasserstoff stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

- 40 u) Verbindungen der allgemeinen Formel 1d, in der X für Chlor und  $R_5$  für Methyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

- v) Verbindungen der allgemeinen Formel 1d, in der X für Methoxy und  $R_5$  für Methyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

45

## 15

- w) Verbindungen der allgemeinen Formel 1d, in der X für Chlor und R<sub>5</sub> für Ethyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.
- 5 x) Verbindungen der allgemeinen Formel 1d, in der X für Methoxy und R<sub>5</sub> für Ethyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.
- 10 y) Verbindungen der allgemeinen Formel 1e, in der X für Chlor und R<sub>5</sub> für Wasserstoff stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.
- 15 z) Verbindungen der allgemeinen Formel 1e, in der X für Methoxy und R<sub>5</sub> für Wasserstoff stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.
- 
- 20 aa) Verbindungen der allgemeinen Formel 1e, in der X für Chlor und R<sub>5</sub> für Methyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.
- 25 ab) Verbindungen der allgemeinen Formel 1e, in der X für Methoxy und R<sub>5</sub> für Methyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.
- 30 ac) Verbindungen der allgemeinen Formel 1e, in der X für Chlor und R<sub>5</sub> für Ethyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.
- 35 ad) Verbindungen der allgemeinen Formel 1e, in der X für Methoxy und R<sub>5</sub> für Ethyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.
- ae) Verbindungen der allgemeinen Formel 1f, in der X für Chlor und R<sub>5</sub> für Wasserstoff stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.
- 40 af) Verbindungen der allgemeinen Formel 1f, in der X für Methoxy und R<sub>5</sub> für Wasserstoff stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.
- 45 ag) Verbindungen der allgemeinen Formel 1f, in der X für Chlor und R<sub>5</sub> für Methyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.



## 16

- ah) Verbindungen der allgemeinen Formel 1f, in der X für Methoxy und R<sub>5</sub> für Methyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.
- 5 ai) Verbindungen der allgemeinen Formel 1f, in der X für Chlor und R<sub>5</sub> für Ethyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.
- 10 aj) Verbindungen der allgemeinen Formel 1f, in der X für Methoxy und R<sub>5</sub> für Ethyl stehen und R einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

Tabelle 1

15 Die Nennung von (E), (E,E) und (Z) bezieht sich auf die Substituenten an der in R angegebenen Doppelbindung.

Nummer	R
1.	-CH=CH <sub>2</sub>
20 2.	(E) -CH=CH-CH <sub>3</sub>
3.	(Z) -CH=CH-CH <sub>3</sub>
4.	-CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
5.	(E) -CH=CH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6.	(Z) -CH=CH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
7.	(E) -CH=C(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
25 8.	(Z) -CH=C(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
9.	-CH=C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
10.	(E) -CH=CH-Cl
11.	(Z) -CH=CH-Cl <sub>3</sub>
12.	(E) -CH=C(Cl)-CH
30 13.	(Z) -CH=C(Cl)-CH <sub>3</sub>
14.	(E) -CH=C(Cl)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
15.	(Z) -CH=C(Cl)-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
16.	-CH=CCl <sub>2</sub>
17.	(E) -CH=CH-CH=CH <sub>2</sub>
18.	(E,E) -CH=CH-CH=CH-CH <sub>3</sub>
35 19.	(E,E) -CH=CH-CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
20.	(E,E) -CH=CH-CH=CH-(p-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
21.	(E,E) -CH=CH-CH=CH-(p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
22.	-C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>
23.	(E) -C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>3</sub>
40 24.	(Z) -C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>3</sub>
25.	-C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
26.	(E) -C(CH <sub>3</sub> )=CH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
27.	(Z) -C(CH <sub>3</sub> )=CH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
28.	(E) -C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
29.	(Z) -C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
45 30.	-C(CH <sub>3</sub> )=C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
31.	(E) -C(CH <sub>3</sub> )=CH-Cl
32.	(Z) -C(CH <sub>3</sub> )=CH-Cl

	33.	(E)	$-C(CH_3)=C(Cl)-CH_3$
	34.	(Z)	$-C(CH_3)=C(Cl)-CH_3$
	35.	(E)	$-C(CH_3)=C(Cl)-C_2H_5$
	36.	(Z)	$-C(CH_3)=C(Cl)-C_2H_5$
5	37.		$-C(CH_3)=CCl_2$
	38.	(E)	$-C(CH_3)=CH-CH=CH_2$
	39.	(E,E)	$-C(CH_3)=CH-CH=CH-CH_3$
	40.	(E,E)	$-C(CH_3)=CH-CH=CH-C_6H_5$
	41.	(E,E)	$-C(CH_3)=CH-CH=CH-(p-F-C_6H_4)$
	42.	(E,E)	$-C(CH_3)=CH-CH=CH-(p-Cl-C_6H_4)$
10	43.		$-C(C_2H_5)=CH_2$
	44.	(E)	$-C(C_2H_5)=CH-CH_3$
	45.	(Z)	$-C(C_2H_5)=CH-CH_3$
	46.		$-C(C_2H_5)=C(CH_3)_2$
	47.	(E)	$-C(C_2H_5)=CH-C_2H_5$
15	48.	(Z)	$-C(C_2H_5)=CH-C_2H_5$
	49.	(E)	$-C(C_2H_5)=C(CH_3)-C_2H_5$
	50.	(Z)	$-C(C_2H_5)=C(CH_3)-C_2H_5$
	51.		$-C(C_2H_5)=C(C_2H_5)_2$
	52.	(E)	$-C(C_2H_5)=CH-Cl$
	53.	(Z)	$-C(C_2H_5)=CH-Cl$
20	54.	(E)	$-C(C_2H_5)=C(Cl)-CH_3$
	55.	(Z)	$-C(C_2H_5)=C(Cl)-CH_3$
	56.	(E)	$-C(C_2H_5)=C(Cl)-C_2H_5$
	57.	(Z)	$-C(C_2H_5)=C(Cl)-C_2H_5$
	58.		$-C(C_2H_5)=CCl_2$
25	59.	(E)	$-C(C_2H_5)=CH-CH=CH_2$
	60.	(E,E)	$-C(C_2H_5)=CH-CH=CH-CH_3$
	61.	(E,E)	$-C(C_2H_5)=CH-CH=CH-C_6H_5$
	62.	(E,E)	$-C(C_2H_5)=CH-CH=CH-(p-F-C_6H_4)$
	63.	(E,E)	$-C(C_2H_5)=CH-CH=CH-(p-Cl-C_6H_4)$
	64.		Thiophen-2-yl
30	65.		Thiophen-3-yl
	66.		Furan-2-yl
	67.		Furan-3-yl
	68.		5-Chlor-thiophen-2-yl
	69.		5-Brom-thiophen-2-yl
35	70.		5-Chlor-furan-2-yl
	71.		5-Brom-furan-2-yl
	72.		5-Methyl-thiophen-2-yl
	73.		5-Phenyl-thiophen-2-yl
	74.		5-Methyl-furan-2-yl
	75.		5-Phenyl-furan-2-yl
40	76.		Oxazol-4-yl
	77.		Oxazol-5-yl
	78.		Thiazol-4-yl
	79.		Thiazol-5-yl
	80.		2-Phenyl-oxazol-4-yl
45	81.		2-Phenyl-thiazol-4-yl
	82.		2-(p-Chlorphenyl-oxazol-4-yl
	83.		2-(p-Chlorphenyl-thiazol-4-yl
	84.		2-(p-Bromphenyl-oxazol-4-yl

85.	2-(p-Bromphenyl-thiazol-4-yl
86.	2-(p-Fluorphenyl-oxazol-4-yl
87.	2-(p-Fluorphenyl-thiazol-4-yl
88.	2-(2,4-Dichlorphenyl-oxazol-4-yl
5 89.	2-(2,4-Dichlorphenyl-thiazol-4-yl

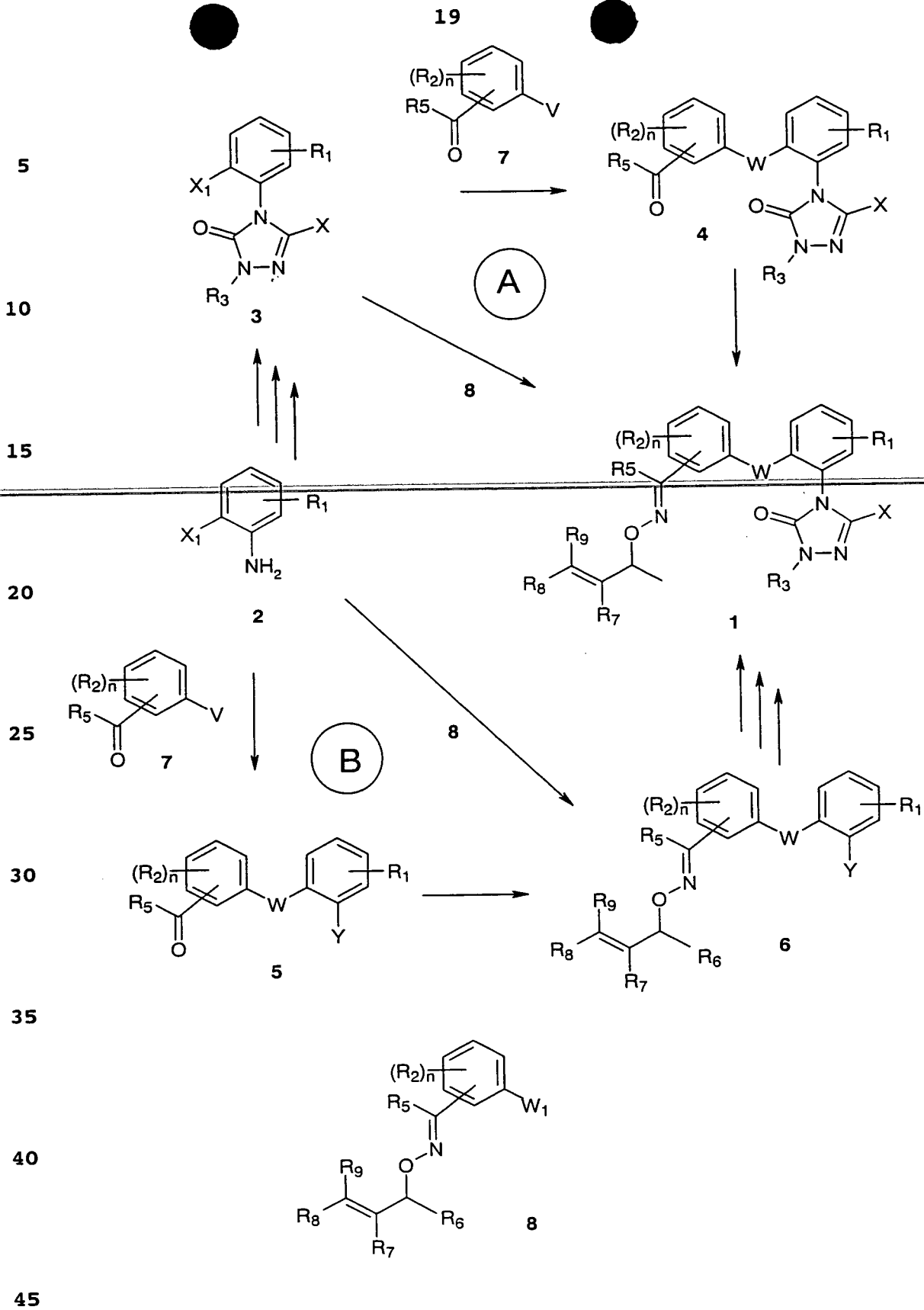
- 10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind nach mehreren Methoden herstellbar. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung nach einem der Synthesewege A oder B, die in dem nachstehenden Formelschema erläutert sind. Ausgangspunkt der Synthese ist eine Verbindung der Formel 2, in der  $X_1$  im Fall von Weg A für  $CH_3$  oder für  $SGOCH_2-$  steht, wobei SG eine Schutzgruppe für Benzylether darstellt. Nach
- 15 Aufbau des Triazolonringes wird die Schutzgruppe abgespalten und ~~der erhaltene Benzylalkohol wird nach literaturbekannten Methoden~~ in  $X_2CH_2-$  umgewandelt, wobei  $X_2$  eine nukleophil abspaltbare Gruppe bedeutet (vgl. T. W. Greene: "Protective Groups in Organic Synthesis", 2. Auflage 1991, John Wiley, New York). Im Fall von Weg
- 20 B bedeutet  $X_1 = X_2CH_2-$ , wobei  $X_2$  eine nukleophil abspaltbare Gruppe, wie beispielsweise Chlor, Fluor, Brom, Nitro, Alkyl- oder Arylsulfonat, wie Mesylat, Tosylat oder Triflat, bedeutet. Die Herstellung dieser Verbindungen ist bekannt und beispielsweise
- 25 für die Synthese aus den entsprechenden Nitroverbindungen beschrieben in Houben-Weyl, Bd. IV/lc, 4. Auflage, S. 506ff, Thieme Verlag, Stuttgart 1980.

30

35

40

45



## 20

Die Aminofunktion der Verbindungen 2 wird zunächst in eine Thiazolrongruppe umgewandelt, wobei man die Verbindungen 3 erhält. Die zu dieser Umwandlung führende Reaktionsfolge ist detailliert beschrieben in der WO 95/14009 (Verbindungen Nr. 21 → 19 → 17 → 5 1) sowie in der WO 96/26191 und der DE 198 09 995.

Anschließend wird die Gruppe  $X_1$  in eine reaktive Gruppe überführt, die mit dem Rest V in der Verbindung 7 bzw. dem Rest  $W_1$  in der Verbindung der Formel 8 unter Verknüpfung der beiden Phenylringe 10 und unter Bildung der Gruppe W reagieren kann. Bei der Gruppe V handelt es sich um eine phenolische OH-Gruppe oder um die Gruppe C ( $R_{10}$ )=N-OH. Somit wird in die Gruppe  $X_1$  eine Abgangsgruppe eingeführt, die mit dem Wasserstoffatom der phenolischen bzw. oximi- 15 schen OH-Gruppe in Gegenwart einer Base abgespalten wird. Beispiele für derartige Abgangsgruppen sind Chlorid, Bromid, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat oder Trifluormethansulfonat. Diese Abgangsgruppen werden in dem Fachmann bekannter Weise eingeführt, beispielsweise durch Umsetzung der Verbindung 3 mit  $X_1=CH_3$  mit N-Brom, Succinimid oder N-Chlorsuccinimid.

## 20

Die Umsetzung der Verbindung 3 mit der Verbindung 7 bzw. 8 erfolgt beispielsweise in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel, wie Aceton, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon etc., unter Verwendung einer Base (beispielsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydroxid, Ka- 25 liumhydroxid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid etc.). Die Basen werden im Allgemeinen äquimolar oder im Überschuss verwendet. Außerdem kann es vorteilhaft sein, eine katalytische Menge eines Kronenethers (beispielsweise 18-Krone-6 oder 15-Krone-5) zuzusetzen. 30 Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen im Bereich von 0 bis 80 °C, vorzugsweise 20 bis 60 °C.

Die Herstellung der Verbindungen 7 und 8 ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in Organikum, 17. Auflage, VEB 35 Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 323ff, und Angewandte Chemie 1972, 84, 295 sowie Zh. Org. Khim 1995, 31, 601, Chem. Pharm. Bull. 1988, 36, 3134, Indian J. Chem., Sect. B, 1992, 31, 495.

40 Die durch Umsetzung von 3 mit 7 erhaltene Verbindung 4 wird anschließend mit einem O-Alkenylhydroxylamin oder einem Salz davon oximiert. Die Herstellung des O-Alkenylhydroxylamins ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in Chem. Pharm. Bull. 1983, 91, 2601 und J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 3423.

## 45

## 21

Alternativ kann eine Verbindung 3 direkt mit einem Oxim 8 zu einer Verbindung 1 umgesetzt werden. Alle Schritte des Weges A, einschließlich der Herstellung der Zwischenprodukte bzw. analoger Zwischenprodukte, sind beschrieben in EP 386 581A (für  $W=OCH_2$ ) und 5 in EP 585 751A (für  $W=C(R_{10})=NOCH_2$ ).

Weg B geht ebenfalls aus von einer Verbindung 2. Umsetzung mit dem Oxim 8 unter den oben genannten Veretherungsbedingungen ergibt eine Verbindung 6 ( $Y=NH_2$ ). Der Thiazolonring wird dann in 10 gleicher Weise wie beim Weg A aufgebaut.

Alternativ wird eine Verbindung 2 mit einer Verbindung 7 unter den oben genannten Veretherungsbedingungen zu einer Verbindung 5 umgesetzt. Diese wird, in gleicher Weise wie beim Weg A, mit 15 O-Alkenylhydroxylamin oder einem Salz davon oximiert, wobei man die Verbindung 6 erhält, in die, wie schon beschrieben, anschließend der Thiazolonring eingeführt wird.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können bei der Herstellung 20 aufgrund der  $C=C$ - bzw.  $C=N$ -Doppelbindungen als E/Z-Isomerengemische anfallen. Diese können in üblicher Weise, beispielsweise durch Kristallisation oder Chromatographie, in die einzelnen Komponenten getrennt werden. Sowohl die einzelnen Isomerenverbindungen als auch ihre Gemische sowie alle Enantiomeren, Racemate und 25 Diastereomeren werden von der Erfindung umfasst.

Die neuen Verbindungen I zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidio- 30 myceten, aus und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden. Sie besitzen zum Teil bemerkenswert hohe systemische Beweglichkeit und Wirksamkeit nach Boden- und insbesondere auch nach Blattapplikation.

35 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

40 Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide,  
45 Erysiphe cichoracearum und Shaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen,  
Podospheare leucotricha an Äpfeln,

- Uncinula necator an Reben,  
Puccinia-Arten an Getreide,  
Rhizoctonia-Arten an Baumwolle und Rasen,  
Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerohr,  
5 Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln,  
Helminthosporium-Arten an Getreide,  
Septoria nodorum an Weizen,  
Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben,  
Cercospora arachidicola an Erdnüssen,  
10 Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen, Gerste,  
Pyricularia oryzae an Reis,  
Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,  
Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen,  
Plasmopara viticola an Reben,  
15 Alternaria-Arten an Gemüse und Obst.

---

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der  
20 Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

- Sie können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und  
25 Granulate. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung des ortho-substituierten Benzylesters einer Cyclopropan-carbonsäure gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Verstrecken des Wirk-  
30 stoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im Wesentlichen in Betracht:  
35 Lösungsmittel wie Aromaten (z. B. Xylol), chlorierte Aromaten (z. B. Chlorbenzole), Paraffine (z. B. Erdölfraktionen), Alkohole (z. B. Methanol, Butanol), Ketone (z. B. Cyclohexanon), Amine (z. B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinmehle (z. B. Kaoline, Tonerden, Talkum,  
40 Kreide) und synthetische Gesteinmehle (z. B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z. B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitaugen und Methylcellulose.

45

## 23

Die fungiziden Mittel enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes  
5 zwischen 0,01 und 3 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im Allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g, vorzugsweise 0,01 bis 10 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

10

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z. B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln.

15

Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die Verbindungen der Formel Ia sind außerdem geeignet, Schädlinge  
20 aus der Klasse der Insekten, Spinnentiere und Nematoden wirksam zu bekämpfen. Sie können im Pflanzenschutz sowie auf dem Hygiene-, Vorratsschutz- und Veterinärsektor als Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt werden.

25 Zu den schädlichen Insekten gehören aus der Ordnung der Schmetterlinge (Lepidoptera) beispielsweise *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholita funebrana*, *Grapholita molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keifferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*,  
40 *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Phyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*,  
45 *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*,



*Thaumatopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni*,  
*Zeiraphera canadensis*.

- Aus der Ordnung der Käfer (Coleoptera) beispielsweise *Agrilus*  
5 *sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus*  
*solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus*  
*pomorum*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga*  
*undata*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*,  
*Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*,  
10 *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema*  
*tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Diabrotica*  
*longicornis*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica virgifera*,  
*Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus*  
*brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera*  
15 *postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Lepti-*  
*notarsa decemlineata*, *Limonius californicus*, *Lissorhoptrus oryzo-*  
*philus*, *Melanotus communis*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippo-*  
*castani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Ortiorrhynchus*  
*sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta*  
20 *chrysocephala*, *Phyllophaga* sp., *Phyllopertha horticola*, *Phyllo-*  
*treta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Sitona*  
*lineatus*, *Sitophilus granaria*.

- Aus der Ordnung der Zweiflügler (Diptera) beispielsweise *Aedes*  
25 *aegypti*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*,  
*Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*,  
*Chrysomya macellaria*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthopo-*  
*phaga*, *Culex pipiens*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura*  
*brassicae*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glos-*  
30 *sina morsitans*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*,  
*Hylemyia platura*, *Hypoderma lineata*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza*  
*trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*,  
*Lycoria pectoralis*, *Mayetiola destructor*, *Musca domestica*,  
*Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Oscinella frit*, *Pegomya hyos-*  
35 *cyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*,  
*Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Tabanus bovinus*, *Tipula*  
*oleracea*, *Tipula paludosa*.

- Aus der Ordnung der Thripse (Thysanoptera) beispielsweise  
40 *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella*  
*tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi*, *Thrips*  
*tabaci*.

Aus der Ordnung der Hautflügler (Hymenoptera) beispielsweise *Athalia rosae*, *Atta cephalotes*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*.

5

Aus der Ordnung der Wanzen (Heteroptera) beispielsweise *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*,  
10 *Lygus pratensis*, *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis*, *Thyanta perditor*.

Aus der Ordnung der Pflanzensauger (Homoptera) beispielsweise *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*,  
15 *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Aphis sambuci*, *Bemisia tabaci*, *Brachycaudus cardui*, *Brevicoryne brassicae*, *Cerosipha gossypii*, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Empoasca fabae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes persicae*, *Myzus cerasi*, *Nephotettix cincticeps*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Sappahis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Trialeurodes vaporariorum*,  
20 *Viteus vitifolii*.

Aus der Ordnung der Termiten (Isoptera) beispielsweise *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus*, *Termes natalensis*.

30

Aus der Ordnung der Geradflügler (Orthoptera) beispielsweise *Acheta domestica*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Forficula auricularia*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*,  
35 *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Periplaneta americana*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus*, *Tachycines asynormus*.

40 Aus der Klasse der Arachnoidea beispielsweise Spinnentiere (Acarina) wie *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Brevipalpus phoenicis*, *Bryobia praetiosa*, *Dermacentor silvarum*, *Eotetranychus carpini*, *Eriophyes sheldoni*, *Hyalomma truncatum*,  
45 *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Metatetranychus (Phanonychus) ulmi*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Paratetranychus pilosus*, *Dermanyssus gallinae*, *Phyllocoptruta*

oleivora, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes ovis, Rhipicephalus appendiculatus, Rhipicephalus evertsi, Sarcoptes scabiei, Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus kanzawai, Tetranychus pacificus, Tetranychus telarius, Tetranychus urticae.

5

- Aus der Klasse der Nematoden beispielsweise Wurzelgallen-nematoden, z. B. Meloidogyne hapla, Meloidogyne incognita, Meloidogyne javanica, Zysten bildende Nematoden, z.B. Globodera rostochiensis, Heterodera avenae, Heterodera glycinae, Heterodera schachtii, Heterodera trifolii, Stock- und Blattälchen, z. B. Belonolaimus longicaudatus, Ditylenchus destructor, Ditylenchus dipsaci, Helicotylenchus multicinctus, Longidorus elongatus, Radopholus similis, Rotylenchus robustus, Trichodorus primitivus, Tylenchorhynchus claytoni, Tylenchorhynchus dubius, Pratylenchus neglectus, Pratylenchus penetrans, Pratylenchus curvatus, Pratylenchus goodeyi.

- Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z. B. in Form von  
20 direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in  
25 jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden.

30

Im Allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10 %, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1 %.

- Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-  
35 Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

- Die Aufwandmenge an Wirkstoff zur Bekämpfung von Schädlingen  
40 beträgt unter Freilandbedingungen 0,1 bis 2,0, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 kg/ha.

- Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem  
45 vis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, fernen Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B.

- Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel,
- 5 z. B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser in Betracht.

- Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten der netzbaren Pulvern (Spitzpulver, Öldispersionen) durch
- 10 Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-,
- 15 Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

- Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-,
- 20 Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kon-
- 25 densationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpoly-
- 30 etheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

- 35 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 40 Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

45

Beispiele für Formulierungen sind:

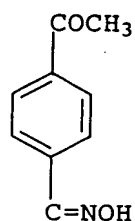
- Granulate, z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate; sie können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z. B. Mineralerden, wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z. B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nusschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

- Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

- Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z. B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

#### Beispiel 1

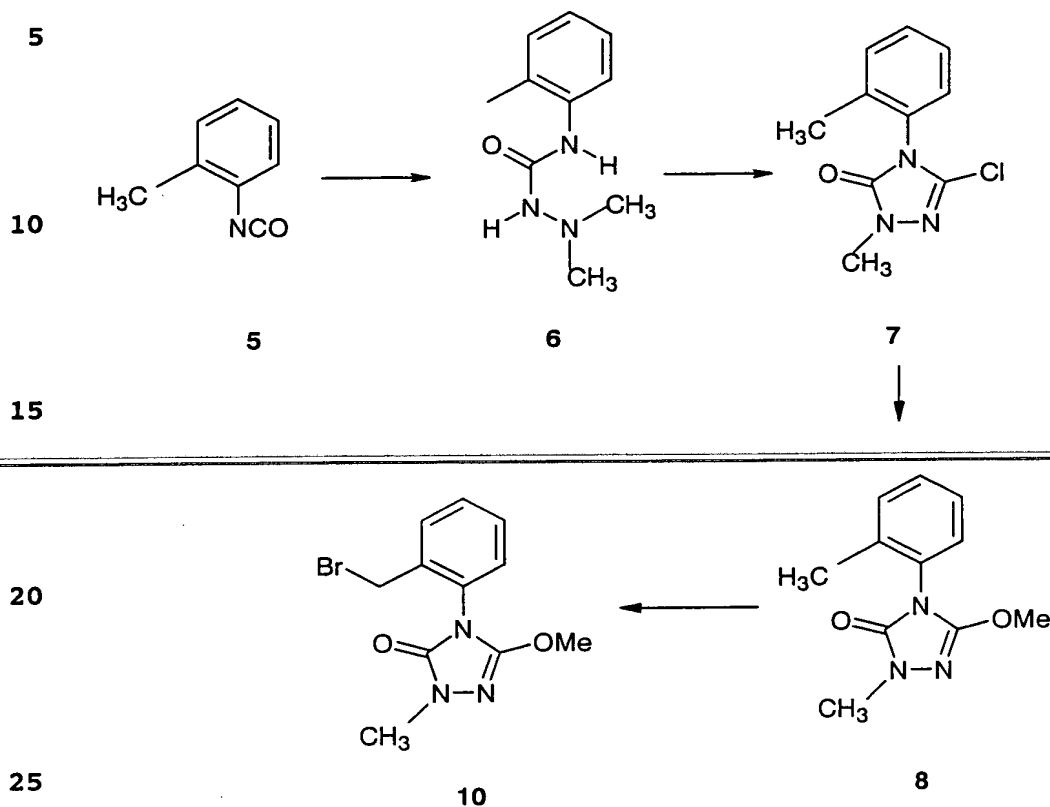
Synthese von 1,4-Diacetylbenzolmonoxim 9



- In 80 ml Methanol werden 25 g (0,154 mol) 1,4-Diacetylbenzol und 12,2 g (0,154 mol) Pyridin gelöst. Unter Rückfluss wird langsam eine Lösung von 10,7 g (0,154 mol) Hydroxylammoniumchlorid in 50 ml Wasser zugegeben. Es wird 6 h unter Rückfluss und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtriert man, wäscht den Rückstand dreimal mit Wasser und trocknet ihn im Vakuum. Man erhält 24,7 g (90 %) des Produktes als farblose Kristalle. Schmelzpunkt: 162 - 169 °C.

## Beispiel 2

## Synthese von 10



## Synthese von 1,1-Dimethyl-4-(ortho-tolyl)-semicarbazid 6:

30 Zu einer Lösung von 50 g (0,376 mol) ortho-Tolylisocyanat in 400 ml absolutem Toluol werden bei 10 - 15 °C langsam 23,7 g (0,395 mol) 1,1-Dimethylhydrazin gegeben. Nachdem 16 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird der Ansatz im Vakuum eingeeengt und der Rückstand in 100 ml Cyclohexan suspendiert. Nach Filtration und Waschen des Rückstands mit Pentan erhält man 69,2 g (95 %) des Produkts in Form farbloser Kristalle. Fp.: 134 - 136 °C.

## Synthese von 5-Chlor-2,4-dihydro-2-methyl-4-(ortho-tolyl)-3H-1,2,4-triazol-3-on 7:

40 Bei 0 °C werden 106 g (0,359 mol) Triphosgen (Bis-(trichlormethyl)-carbonat) zu einer Lösung von 69,2 g (0,358 mol) 1,1-Dimethyl-4-(ortho-tolyl)-semicarbazid 6 gegeben. Man rührt das Reaktionsgemisch 72 h bei Raumtemperatur, engt im Vakuum ein und nimmt den Rückstand in 150 ml Ethylacetat auf. Nach Abkühlung auf 0 °C fallen 39,2 g Produkt aus. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingeeengt und in 1,5 l Ethylacetat aufgenommen. Man wäscht dreimal mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, engt im Vakuum ein

## 30

und erhält insgesamt 49,5 g (65 %) Produkt in Form eines farblosen Pulvers. 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 2,21 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>); 3,52 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 7,13-7,44 (m, 4H, Ar-H).

5 Synthese von 2,4-Dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-(ortho-tolyl)-3H-1,2,4-triazol-3-on 8 :

Zu einer Lösung von 49,5 g (0,22 mol) 5-Chlor-2,4-dihydro-2-methyl-4-(ortho-tolyl)-3H-1,2,4-triazol-3-on 7 in 620 ml eines Gemisches aus Methanol und Ethylenglycoldimethylether (1:1) werden 79,2 g (0,44 mol) einer 30 %igen Natriummethylatlösung gegeben. Nachdem 6 h Rühren unter Rückfluss wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen. Man wäscht dreimal mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt im Vakuum ein. Das Rohprodukt wird in 100 ml MTBE aufgenommen, mit 150 ml Hexan versetzt und auf 0 °C gekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgetrennt und 1 h bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 37,6 g (78 %) des Produkts als hellbeiges Pulver. Fp.: 127 - 130 °C.

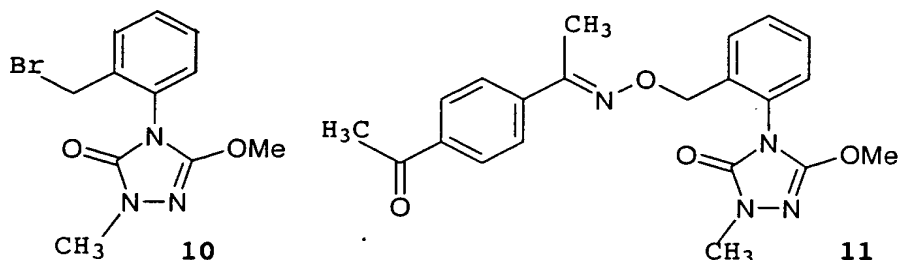
20 Synthese von 4-(ortho-Brommethylenphenyl)-2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-3H-1,2,4-triazol-3-on 10:

Eine Lösung von 10,7 g (60 mmol) N-Bromsuccinimid in 150 ml absolutem 1,2-Dichlorethan wird zu einer Lösung von 10,9 g (50 mmol) 2,4-Dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-(ortho-tolyl)-3H-1,2,4-triazol-3-on 8 und 0,4 g Azobisisobutyronitril in 150 ml absolutem 1,2-Dichlorethan gegeben. Es wird 1 h unter Rückfluss gerührt und mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wird der Ansatz dreimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Nach flash-chromatographischer Reinigung des Rückstandes erhält man 4,1 g (28 %) des Produkts als farbloses Pulver. Fp.: 113 - 115 °C.

Beispiel 3: Synthese von 11

35

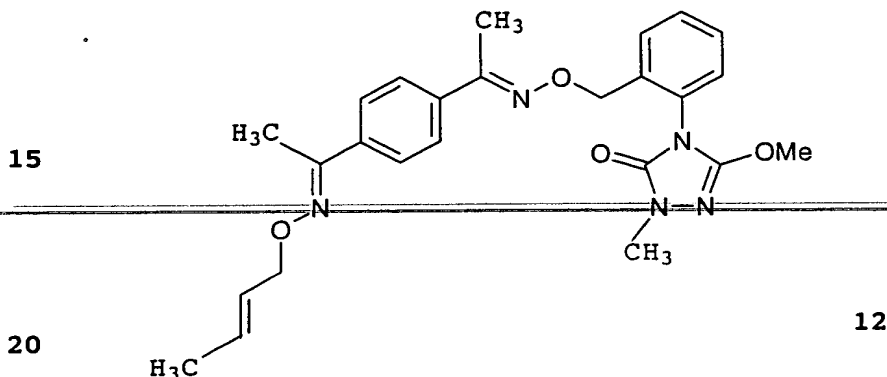
40



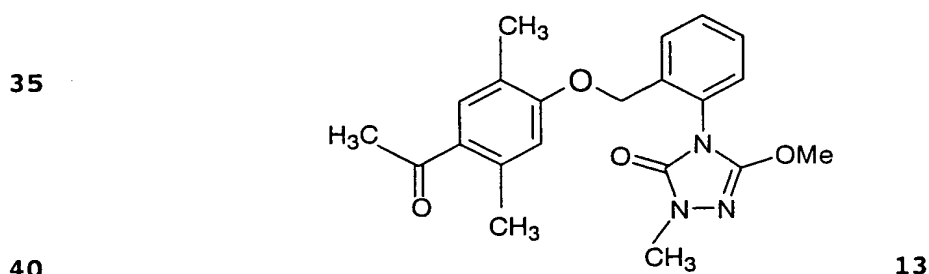
45 Zu 0,62 g (26 mmol) Natriumhydrid in 30 ml absolutes Acetonitril werden 4,2 g (23 mmol) 1,4-Diacetylbenzolmonoxim 9 gegeben. Es wird 1 h unter Rückfluss gerührt und anschließend bei Raumtempe-

31

ratur eine Lösung von 7 g (23 mmol) **10** in 50 ml absolutes Acetonitril zugegeben. Nachdem 15 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, nimmt man das Reaktionsgemisch in verdünnter NaCl-Lösung auf, und extrahiert dreimal mit Methyl-tert-butylether. Die vereinigte organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird chromatographisch gereinigt. Man erhält 7,2 g (79 %) des Produktes als farblose Kristalle. Schmelzpunkt 102 - 106 °C.

10 Beispiel 4: Synthese von **12**

Zu einer Lösung von 1,1 g (2,8 mmol) **11** in 40 ml Methanol werden 0,44 g (3,6 mmol) O-2-trans-Buten-hydroxylammoniumchlorid und 1 g Molsieb 3 A gegeben. Es wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtert das Molsieb ab, nimmt das Reaktionsgemisch in Ethylacetat auf, wäscht zweimal mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und engt im Vakuum ein. Nach chromatographischer Reinigung des Rückstandes erhält man 840 ml (65 %) des Rückstandes als farblose Kristalle. Schmelzpunkt 101 - 105 °C.

Beispiel 5: Synthese von **13**

Zu einer Lösung von 8,3 g (50 mmol) 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-acetophenon in 120 ml absoluter DMF (Dimethylformamid) werden 1,33 g (55 mmol) Natriumhydrid gegeben. Nachdem 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, gibt man eine Lösung von 15 g (50 mmol) **10** in 80 ml absoluter DMF zu und rührt 19 h bei Raumtemperatur. Es wird anschließend in verdünnter NaCl-Lösung aufgenommen und dreimal

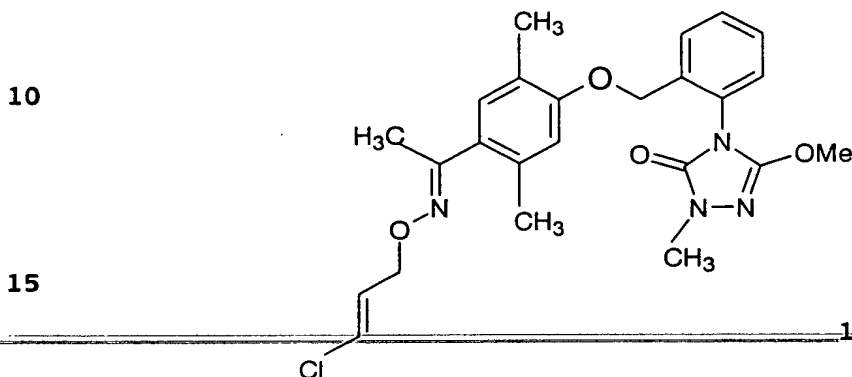


## 32

mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Nach chromatographischer Reinigung erhält man 13,9 g (73 %) des Produktes.

5

Beispiel 6: Synthese von 14

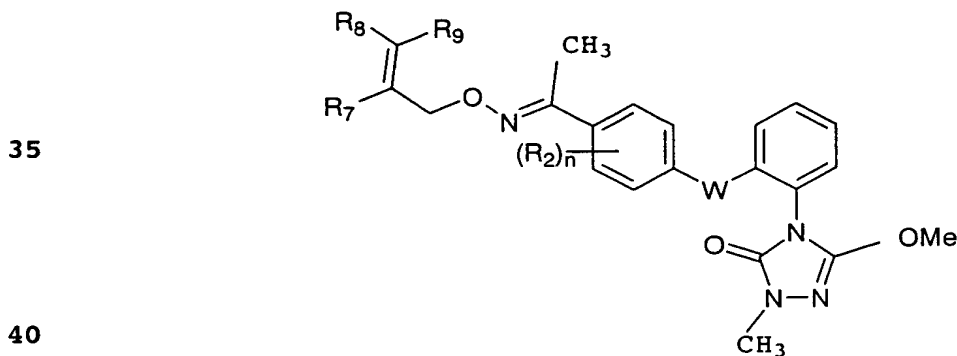


20 1 g (6 mmol) 13 werden in 40 ml Methanol gelöst. Man gibt 0,42 g (2,9 mmol) O-(3-Chlorpropen-2)-hydroxylammoniumchlorid und 1 g Molsieb 3 A hinzu und rührt 15 h bei Raumtemperatur. Man filtriert, nimmt das Filtrat in Ethylacetat auf, wäscht mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, engt im Vakuum ein und erhält 1,1 g (89 %) des Produktes (vgl. die nachfolgende Tabelle Nr. 9).

25

Die übrigen in den nachfolgenden Tabellen 2 und 3 aufgeführten Verbindungen wurden in analoger Weise erhalten.

30 Tabelle 2: Physikalische Daten von Verbindungen der Formel:



33

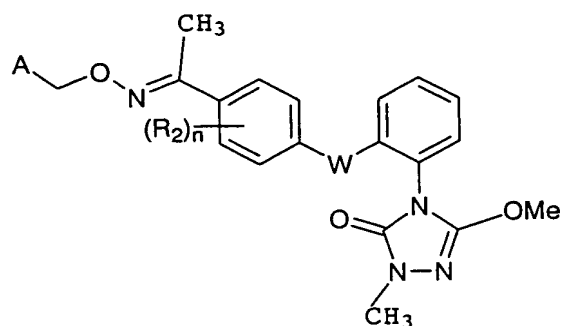
Nr.	n	W	R2	R7	R8	R9	analyt. Daten
1	1	-OCH <sub>2</sub> -	2-Me-thyl	H	H	H	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,22 (s, 3H); 2,24 (s, 3H); 3,41 (s, 3H); 3,91 (s, 3H); 4,67 (d, 2H); 5,10 (s, 2H); 5,20-5,40 (m, 3H); 6,58-6,18 (m, 1H); 6,78 (d, 1H); 7,22-7,64 (m, 6H).
2	1	-OCH <sub>2</sub> -	2-Me-thyl	H	Me-thyl	H	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 1,74 (d, 3H); 2,19 (s, 3H); 2,21 (s, 3H); 3,42 (s, 3H); 3,92 (s, 3H); 4,60 (d, 2H); 5,10 (s, 2H); 5,71-5,86 (m, 2H); 6,78 (d, 1H); 7,19-7,63 (m, 6H).
3	1	-OCH <sub>2</sub> -	2-Me-thyl	Chlor	H	H	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,20 (s, 3H); 2,22 (s, 3H); 3,41 (s, 3H); 3,93 (s, 3H); 4,71 (s, 2H); 5,19 (s, 2H); 5,18 (s, 1H); 5,22 (s, 1H); 6,78 (d, 1H); 7,21-7,64 (m, 6H).
4		-C(CH <sub>3</sub> )=NOCH <sub>2</sub> -	H	H	Chlor	H	Fp = 112-117 °C
5		-C(CH <sub>3</sub> )=NOCH <sub>2</sub> -	H	H	H	H	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,19 (s, 3H); 2,25 (s, 3H); 3,40 (s, 3H); 3,88 (s, 3H); 4,70 (d, 2H); 5,20-5,42 (m, 2H); 6,00-6,18 (m, 1H); 7,21-7,70 (m, 8H).
6		-C(CH <sub>3</sub> )=NOCH <sub>2</sub> -	H	H	Me-thyl	H	Fp = 101-105 °C
7		-C(CH <sub>3</sub> )=NOCH <sub>2</sub> -	H	Chlor	H	H	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,19 (s, 3H); 2,24 (s, 3H); 3,40 (s, 3H); 3,94 (s, 3H); 4,76 (s, 2H); 5,23 (d, 2H); 5,40 (s, 1H); 5,45 (s, 1H); 7,21-7,61 (m, 8H).
8	1	-OCH <sub>2</sub> -	2-Me-thyl	H	Chlor	H	400MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,19 (s, 3H); 2,23 (s, 3H); 3,42 (s, 3H); 3,92 (s, 3H); 4,62 (d, 2H); 5,10 (d, 2H); 6,15 (m, 1H); 6,26 (d, 1H); 6,79 (d, 1H); 7,22-7,63 (m, 7H).

34

5	9	2	-OCH <sub>2</sub> -	2,5-Di-methyl	H	Chlor	H	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,14 (s, 3H); 2,17 (s, 3H); 2,24 (s, 3H); 3,42 (s, 3H); 3,93 (s, 3H); 4,61 (s, 2H); 5,02 (s, 2H); 6,03-6,11 (m, 1H); 6,60 (s, 1H); 6,98-7,64 (m, 7H).
10	10	2	-OCH <sub>2</sub> -	2,5-Di-methyl	H	H	H	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,17 (s, 6H); 2,26 (s, 3H); 3,44 (s, 3H); 3,90 (s, 3H); 4,62 (s, 2H); 5,06 (s, 2H); 5,97-6,13 (m, 1H); 6,60 (s, 1H); 6,99 (s, 1H); 7,20-7,65 (m, 6H).
15	11	2	-OCH <sub>2</sub> -	2,5-Di-methyl	H	Me-thyl	H	400MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 1,72 (d, 3H); 2,15 (s, 3H); 2,20 (s, 3H); 2,30 (s, 3H); 3,44 (s, 3H); 3,97 (s, 3H); 4,95 (d, 2H); 5,07 (s, 2H); 5,60-5,83 (m, 2H); 6,60-7,61 (m, 6H).
20								
25	12	2	-OCH <sub>2</sub> -	2,5-Di-methyl	Chlor	H	H	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,07 (s, 3H); 2,15 (s, 3H); 2,26 (s, 3H); 3,42 (s, 3H); 3,95 (s, 3H); 4,85 (s, 2H); 5,05 (s, 2H); 5,14-5,23 (m, 2H); 6,60 (s, 1H); 7,21-7,63 (m, 5H).
30	13	1	-OCH <sub>2</sub> -	2-Me-thyl	H	H	Chlor	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,18 (s, 3H); 2,23 (s, 3H); 3,41 (s, 3H); 3,90 (s, 3H); 4,93 (d, 2H); 5,09 (s, 2H); 6,02-6,21 (m, 2H); 6,88 (d, 1H); 7,21-7,64 (m, 7H).
35								
40	14	2	-OCH <sub>2</sub> -	2,5-Di-methyl	H	H	Chlor	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,07 (s, 3H); 2,18 (s, 3H); 2,25 (s, 3H); 3,43 (s, 3H); 3,92 (s, 3H); 4,82 (d, 2H); 6,00-7,64 (m, 8H).

45

Tabelle 3: Physikalische Daten von Verbindungen der Formel:



	Nr.	n	W	R2	A	analyt. Daten
15	15	1	-OCH <sub>2</sub> -	2-Methyl	5-Chlor-thiophen-2-yl	400MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,19 (s, 3H); 2,23 (s, 3H); 3,42 (s, 3H); 3,89 (s, 3H); 5,19-5,30 (m, 4H); 6,79 (s, 1H); 6,84 (s, 1H); 7,23-7,70 (m, 8H).
20	16	1	-OCH <sub>2</sub> -	2-Methyl	2-(para-Bromphenyl)-oxazol-4-yl	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 1,59 (s, 3H); 2,23 (s, 3H), 3,41 (s, 3H), 3,95 (s, 3H); 5,10 (s, 2H); 5,21 (s, 2H); 6,80-7,95 (m, 12H).
25	17	1	-OCH <sub>2</sub> -	2-Methyl	2-(para-Chlorphenyl)-oxazol-4-yl	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 1,60 (s, 3H); 2,21 (s, 3H), 3,41 (s, 3H), 3,90 (s, 3H); 5,09 (s, 2H); 5,19 (s, 2H); 6,80 (d, 1H); 7,21-8,02 (m, 11H).
30	18	1	-OCH <sub>2</sub> -	2-Methyl	Thiophen-3-yl	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,20 (s, 3H); 2,24 (s, 3H), 3,42 (s, 3H), 3,94 (s, 3H); 4,81 (d, 2H); 5,12 (s, 2H); 6,20-6,38 (m, 1H); 6,61-6,80 (m, 2H); 7,15-7,64 (m, 10H).
35	19		-C(CH <sub>3</sub> )=NOCH <sub>2</sub> -	H	5-Chlor-thiophen-2-yl	Fp = 106-114 °C
40	20		-C(CH <sub>3</sub> )=NOCH <sub>2</sub> -	H	2-(para-Bromphenyl)-oxazol-4-yl	360MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,17 (s, 3H); 2,21 (s, 3H), 3,35 (s, 3H), 3,43 (s, 3H); 4,80 (d, 2H); 5,21 (s, 2H); 7,18-7,95 (m, 13H).
	21		-C(CH <sub>3</sub> )=NOCH <sub>2</sub> -	H	Thiophen-3-yl	Fp = 109-126 °C

## 36

5	22	2	-OCH <sub>2</sub> -	2,5-Di-methyl	5-Chlor-thio-phen-2-yl	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,17 (s, 3H); 2,20 (s, 3H); 2,30 (s, 3H); 3,41 (s, 3H); 3,96 (s, 3H); 5,02 (s, 2H); 5,19 (s, 2H); 6,80-7,66 (m, 8H).
10	23	2	-OCH <sub>2</sub> -	2,5-Di-methyl	2-(para-Bromphe-nyl)-oxazol-4-yl	IR (cm <sup>-1</sup> ): 1725, 1616, 1501, 1479, 1414, 1402, 1389, 1325, 1247, 1149, 1073, 1037, 1010, 744, 733.
15	24	2	-OCH <sub>2</sub> -	2,5-Di-methyl	Thiophen-3-yl	270MHz- <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ (ppm): 2,16 (s, 3H); 2,19 (s, 3H); 2,29 (s, 3H); 3,42 (s, 3H); 3,93 (s, 3H); 4,78 (d, 2H); 5,02 (s, 2H); 6,21-6,40 (m, 1H); 6,60-7,62 (m, 10H).
	25	2	-OCH <sub>2</sub> -	2,5-Di-methyl	2-(para-Chlorphe-nyl)-oxazol-4-yl	Fp = 92-117 °C

## 20 Anwendungsbeispiele

## Versuch 1 - Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung, angesetzt wurde, bestehend aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis forma specialis tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24 °C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuelle in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

35

Wirkstoff <sup>1)</sup>	%-Befall der Blätter nach Applikation von 63 ppm-haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung
Wirkstoff Nr. 1	5
40 Wirkstoff Nr. 2	10
Wirkstoff Nr. 3	5
Wirkstoff Nr. 8	0
Wirkstoff Nr. 9	3
45 Wirkstoff Nr. 10	3
Wirkstoff Nr. 11	0
Wirkstoff Nr. 12	5

37

5	Wirkstoff Nr. 13	10
	Wirkstoff Nr. 14	5
	Wirkstoff Nr. 15	15
	Wirkstoff Nr. 16	5
	Wirkstoff Nr. 17	10
10	Wirkstoff Nr. 18	10
	Wirkstoff Nr. 22	5
	Wirkstoff Nr. 23	3
	Wirkstoff Nr. 24	5
	Wirkstoff Nr. 25	5
15	Unbehandelt	90

1) siehe Tabellen 2 und 3

### Versuch 2 - Wirksamkeit gegen Plasmopara viticola

- Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von Plasmopara viticola inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24 °C und anschließend 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30 °C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

Wirkstoff 1)	%-Befall der Blätter nach Applikation von 63 ppm-haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung
Wirkstoff Nr. 1	10
Wirkstoff Nr. 2	10
Wirkstoff Nr. 5	0
Wirkstoff Nr. 7	10
Wirkstoff Nr. 8	10
Wirkstoff Nr. 9	1
Wirkstoff Nr. 10	0
Wirkstoff Nr. 11	0
Wirkstoff Nr. 12	0
Wirkstoff Nr. 13	15
Wirkstoff Nr. 14	0

Wirkstoff Nr. 25	15
Unbehandelt	85

5 <sup>1)</sup> siehe Tabellen 2 und 3

### Versuch 3 - Wirksamkeit gegen *Pyricularia oryzae* (protektiv)

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-  
 10 Nong 67" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inokuliert. Anschließend wurden  
 15 die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 bis 24 °C und 95 bis 99 % relativer Luftfeuchtigkeit 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

20	Wirkstoff <sup>1)</sup>	%-Befall der Blätter nach Applikation von 63 ppm-haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung
	Wirkstoff Nr. 4	15
	Wirkstoff Nr. 5	5
25	Wirkstoff Nr. 6	10
	Wirkstoff Nr. 7	5
	Wirkstoff Nr. 8	5
	Wirkstoff Nr. 9	5
30	Wirkstoff Nr. 11	10
	Wirkstoff Nr. 12	10
	Wirkstoff Nr. 13	5
	Wirkstoff Nr. 14	5
	Wirkstoff Nr. 15	10
35	Wirkstoff Nr. 22	5
	Wirkstoff Nr. 23	5
	Wirkstoff Nr. 24	5
	Wirkstoff Nr. 25	5
40		
	Unbehandelt	90

<sup>1)</sup> siehe Tabellen 2 und 3

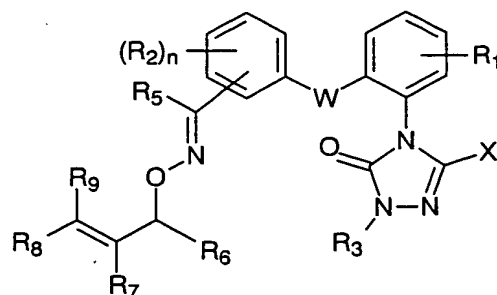
45 259/sg

## Patentansprüche

## 1. Oximether-Verbindungen der Formel 1

5

10



in der die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

15

W -OCH<sub>2</sub>-, -C(R<sub>10</sub>)=N-O-CH<sub>2</sub>- ;X Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

20

R<sub>1</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Nitro, CN, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;R<sub>2</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Nitro, CN, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

25

n 1 oder 2;

R<sub>3</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

30

R<sub>5</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl;R<sub>6</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Aryl;R<sub>7</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl;

35

R<sub>8</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, oder

40

45 NAE 1073/99 fc/259 15.09.1999



- 5 R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> bilden, zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ungesättigten Heterocyclus mit 5- oder 6-Ringatomen, der ein oder zwei Heteroatome aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter einem Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatom und der gegebenenfalls mit einem oder zwei Resten substituiert sein kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Nitro, CN, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Aryl,
- 10 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Halogen-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, Halogen-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl;
- 15 R<sub>9</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl;
- 
- R<sub>10</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.
2. Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1, wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:
- 20 W -OCH<sub>2</sub>-, -C(R<sub>10</sub>)=N-O-CH<sub>2</sub>;
- 25 X Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;
- R<sub>1</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- R<sub>2</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- 30 R<sub>3</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- n 1 oder 2;
- 35 R<sub>5</sub> H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- R<sub>6</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- R<sub>7</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl, Phenyl;
- 40 R<sub>8</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, Phenyl, das durch ein oder zwei Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann; oder
- 45

3

5 R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, bilden einen ungesättigten Heterocyclus mit 5- oder 6-Ringatomen, der ein oder zwei Heteroatome aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter einem Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatom und der gegebenenfalls mit einem oder zwei Resten substituiert sein kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und Phenyl, das durch ein oder zwei Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann;

R<sub>9</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenycycloalkyl, Phenyl;

15 R<sub>10</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.

---

3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

20 W -OCH<sub>2</sub>-, -C(R<sub>10</sub>)=N-O-CH<sub>2</sub>;

X Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

R<sub>1</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

25

R<sub>2</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

n 1 oder 2;

30

R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sub>5</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sub>6</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

35

R<sub>7</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

R<sub>8</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl; oder

40

R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> bilden zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, Thiophenyl, Furanyl, Oxazolyl, Thiazolyl, wobei diese Gruppen ein oder zwei Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen und Phenyl, das durch ein oder zwei Halogen substituiert sein kann;

45

4

R<sub>9</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

R<sub>10</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

- 5 4. Verbindungen der Formel 1 nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

10 W -OCH<sub>2</sub>-, -C(R<sub>10</sub>)=N-O-CH<sub>2</sub>;

X C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

R<sub>1</sub> H;

15 R<sub>2</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

n 1 oder 2;

20 R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sub>5</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sub>6</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

25 R<sub>7</sub> H, Halogen;

R<sub>8</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen; oder

30 R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> bilden zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, Thiophenyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein oder zwei Halogen oder Phenyl substituiert sind und das Phenyl durch ein oder zwei Halogen substituiert sein kann;

35 R<sub>9</sub> H, Halogen;

R<sub>10</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.

40 5. Verwendung der Verbindungen der Formel 1 nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Fungizide oder zur Bekämpfung von Schädlingen.

45 6. Fungizides Mittel, enthaltend feste und/oder flüssige Trägerstoffe und eine fungizid wirksame Menge wenigstens einer Verbindung der Formel 1 gemäß Anspruch 1.

5

7. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, wobei man die Pilze oder die von Pilzbefall bedrohten Materialien, Pflanzen, Saatgüter oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge mindestens einer Verbindung der Formel 1 gemäß Anspruch 1 behandelt.
8. Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen, enthaltend inerte Zusatzstoffe und eine pestizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel 1 gemäß Anspruch 1.
9. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, wobei man die Schädlinge und/oder deren Lebensraum mit einer pestizid wirksamen Menge mindestens einer Verbindung der Formel 1 gemäß Anspruch 1 behandelt.

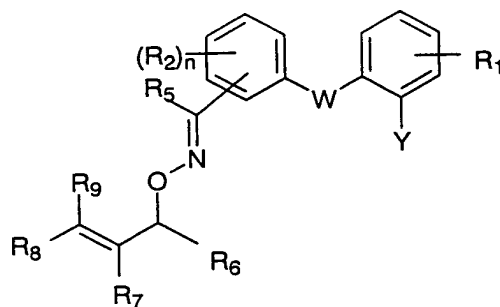
15

---

10. Verbindungen der Formel 6

---

20



25

worin

30

$W$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  und  $n$  die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebenen Bedeutungen besitzen und  $Y$  für  $NH_2$  steht.

35 259/sg

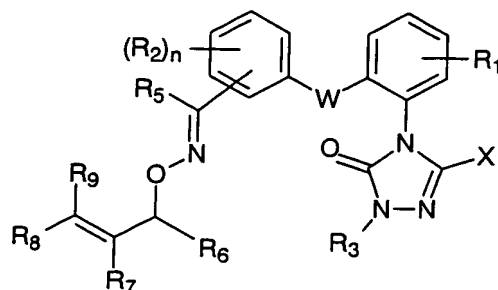
40

45

## Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ungesättigte Oximether-Verbindungen der Formel 1

10



15 in welcher die Substituenten die folgenden Bedeutungen besitzen:

W  $-\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{R}_{10})=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-$ ;

X Halogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy;

20

$\text{R}_1$  H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, Halogen, Nitro, CN, Halogen- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy;

$\text{R}_2$  H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, Halogen, Nitro, CN, Halogen- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy;

25

n 1 oder 2;

$\text{R}_3$  H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl;

30

$\text{R}_5$  H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Alkenyl;

$\text{R}_6$  H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Alkenyl, Aryl;

35

$\text{R}_7$  H, Halogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkenyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Halogenalkenyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Halogencycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl;

40

$\text{R}_8$  H, Halogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkenyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Halogenalkenyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Halogencycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, oder

45

$\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  bilden, zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ungesättigten Heterocyclus mit 5- oder 6-Ringatomen, der ein oder zwei Heteroatome aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter einem Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatom und der gegebenenfalls mit einem

oder zwei Resten substituiert sein kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Nitro, CN, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Aryl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Halogen-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, Halogen-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl;

R<sub>9</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl;

R<sub>10</sub> H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schädlingen und tierischen Schädlingen brauchbar.